

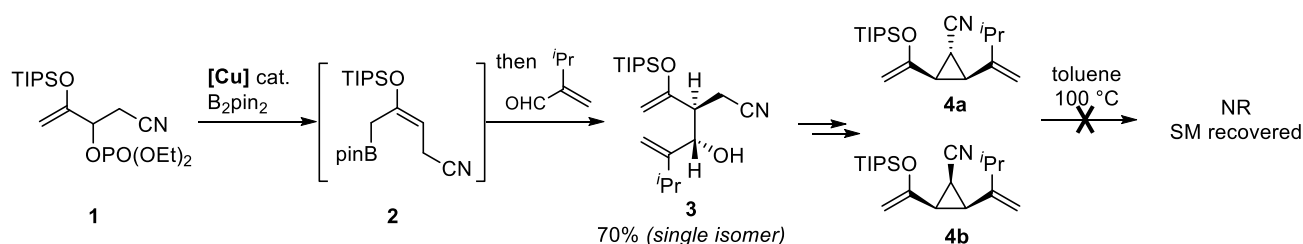


アニオン性ジビニルシクロプロパン転位の開発と応用 Development and Application of Anionic Divinylcyclopropane Rearrangement Reaction

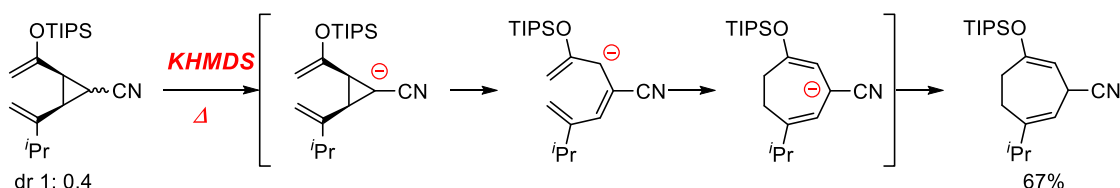
竹内貴志¹・谷野圭持² (北大院総化¹・北大院理²)

炭素7員環は天然物の炭素骨格中に広く存在し、その効率的な構築法の開発は有機合成化学における重要課題の一つである。炭素7員環構築法としては、鎖状化合物の環化反応や付加環化反応のほか、環状化合物の環拡大反応等が用いられる。その一つとしてジビニルシクロプロパン転位反応が挙げられるが、3員環基質の合成法が限られること、および3員環上の置換基の立体配置が反応速度に大きく影響することが課題となっていた。今回我々は、ニトリル誘導体を原料として合成した3員環基質のアニオン性ジビニルシクロプロパン転位反応を検討し、シアノ基を有する多置換シクロヘプタン誘導体の新規合成法を開発した。

アリルホスフェート(1)を、銅触媒を用いたビス(ピナコラート)ジボロンとの S_N2' 反応¹⁾ に付してアリルボラン(2)とし、これにワンポットでアルデヒドを加えて付加体3を単一の異性体として得た。2工程で3を3員環基質4a, 4bへと導いた後、これらを100 °Cに加熱して転位反応を試みたが、7員環化合物は得られず原料回収となった。この結果は、嵩高い *i*Pr 基と TIPS 基の立体反発のため遷移状態が不安定化したためと考えられる。



そこで我々は、当研究室で開発している 8π 系電子環状反応に着目した。すなわち α -シアノアニオンから3員環の開環が進行すればヘプタトリエンルアニオンが生じ、続く 8π 系電子環状反応によって7員環化合物が得られるのではないかと考えた。実際に、3員環基質を KHMDS 存在下で加熱したところ、目的の7員環化合物が67%の収率で得られた。



<参考文献>

- 1) Ito, H.; Kawakami, C.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 46, 16034
- 2) Kato, R.; Saito, H.; Tanino, K.; et.al *Org. Lett.* **2021**, *23*, 8878.
- 3) Saito, H.; Kato, R.; Ikeuchi, K.; Suzuki, T.; Tanino, K. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 9606.

発表者紹介

氏名 竹内 貴志 (たけうち たかし)
所属 北海道大学 総合化学院
生物分子コース
学年 修士2年
研究室 有機化学第2研究室 (谷野研究室)

